





PEELABLE COATING COMPOSITION

Patent number: JP2001089697
Publication date: 2001-04-03
Inventor: YAMASHITA KENJI; MATSUKI MASAYUKI;
MATSUYAMA NORIKAZU; ENDO TAKAKUNI; TOJO
HIDEAKI; KURODA SHOJI
Applicant: RINREI:KK;; HONDA MOTOR CO LTD
Classification:
- international: C09D151/00; B05D5/00; B05D7/24; C09D5/02;
C09D5/20
- european:
Application number: JP19990271870 19990927
Priority number(s):

Also published as:

 EP1087000 (A1)
 US6620890 (B1)
 CA2320660 (A1)
 CN1163558C (C)

Report a data error here

Abstract of JP2001089697

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a peelable coating composition having an excellent film-forming property, water resistance and the like as well as being capable of exhibiting performances of coating by drying at an ordinary temperature without needing a heating process.

SOLUTION: This peelable coating composition of the present invention contains a core/shell copolymer formed by multi-step polymerization wherein the composition is constituted of: an acrylic copolymer portion A having a glass transition temperature in the range of 30 to 70 deg.C and an acrylic copolymer portion B having a glass transition temperature in the range of 5 to -30 deg.C; A is present in an amount of 5 to 40 wt.% and 60 to 95 wt.% for B, based on the total weight of A and B; the acrylic copolymer parts A and B include units of the same hard and soft monomers; and the total amount of the units of the hard and soft polymers in each polymer is 70 wt.% or more.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-89697
(P2001-89697A)

(43) 公開日 平成13年4月3日(2001.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)
C 0 9 D 151/00		C 0 9 D 151/00	4 D 0 7 5
B 0 5 D 5/00		B 0 5 D 5/00	A 4 J 0 3 8
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 P
C 0 9 D 5/02		C 0 9 D 5/02	
5/20		5/20	
審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-271870

(22) 出願日 平成11年9月27日(1999.9.27)

(71) 出願人 390039712
株式会社リンレイ
東京都中央区銀座4丁目10番13号

(71) 出願人 000005326
本田技研工業株式会社
東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 山下 憲二
神奈川県秦野市曾屋180 株式会社リンレイ研究所内

(74) 代理人 100078499
弁理士 光石 俊郎 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 可剥離性被覆組成物

(57) 【要約】

【課題】 優れた造膜性、耐水性等を有するとともに、加熱工程を必用としない、常温で乾燥して塗膜の性能が発揮できる可剥離性被覆組成物を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の可剥離性被覆組成物は、30℃から70℃の範囲のガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分A、および5℃から-30℃の範囲のガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分Bからなり、AとBの合計重量に基づいてAが5から40重量%、Bが60から95重量%の量で存在し、アクリル系コポリマー部分AおよびBが、同じ硬質モノマーの単位と同じ軟質モノマーの単位とを含み、各コポリマー部分における硬質モノマーの単位と軟質モノマーの単位の合計量が70重量%以上である、多段階重合により形成されたコア/シェルコポリマーを含むものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 被塗物の表面を一定期間保護し、その後剥離可能な可剥離性被覆を形成する水系の可剥離性被覆組成物であって、

30℃～70℃の範囲の高いガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分A、および5℃～30℃の範囲の低いガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分Bからなり、

多段階重合により形成されたコア/シェルコポリマーを含むことを特徴とする可剥離性被覆組成物。

【請求項2】 請求項1において、上記コア/シェルコポリマーが連続2層構造であることを特徴とする可剥離性被覆組成物。

【請求項3】 請求項1又は2において、上記アクリル系コポリマー部分Aと上記アクリル系コポリマー部分Bとの合計重量に基づいて上記アクリル系コポリマー部分Aが5～40重量%、上記アクリル系コポリマー部分Bが60～95重量%の量で存在することを特徴とする可剥離性被覆組成物。

【請求項4】 請求項1又は2において、各コポリマー部分における硬質モノマーの単位と軟質モノマーの単位の合計量が70重量%以上であることを特徴とする可剥離性被覆組成物。

【請求項5】 請求項1又は2において、上記アクリル系コポリマー部分Aおよび上記アクリル系コポリマー部分Bが、窒素含有ビニルモノマーのモノマー単位を含まないことを特徴とする可剥離性被覆組成物。

【請求項6】 請求項1又は2において、酸官能性ビニルモノマーをモノマーの合計量に対し0.2乃至2重量%を含むことを特徴とする可剥離性被覆組成物。

【請求項7】 請求項1又は2において、上記アクリル系コポリマー部分A又は上記アクリル系コポリマー部分Bのエマルジョン形成に反応性界面活性剤を用いることを特徴とする可剥離性被覆組成物。

【請求項8】 請求項1又は2において、剥離向上剤を含むことを特徴とする可剥離性被覆組成物。

【請求項9】 請求項1乃至8のいずれか一項の可剥離性被覆組成物から得られてなり、被覆物から容易に剥離可能な剥離被膜であることを特徴とする可剥離性保護被膜。

【請求項10】 請求項1乃至8のいずれか一項の可剥離性被覆組成物から得られてなり、被塗物から容易に剥離可能なものである可剥離性被膜を有することを特徴とする物品。

【請求項11】 物品の表面に、請求項1乃至9のいずれか一項の可剥離性被覆組成物から得られる可剥離性被膜を形成することを特徴とする物品の表面保護方法。

【請求項12】 請求項11において、可剥離性保護被膜を40℃以下の条件で形成することを特徴とする物品の表面保護方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は可剥離性被覆組成物に関し、より詳細には、物品の外観を一時的に保護するために有用な、良好な物理特性を有する剥離性に優れた被膜を形成する水系の可剥離性被覆組成物に関する。

【0002】

【背景の技術】例えば自動車、車両（以下、単に「車両」という）は、製造後に需用者の手に互るまでに、屋外ストックヤードで保管されたり、自走、鉄道、トレーラー、船舶などにより輸送される場合が多い。この間に他の物品との接触により傷ついたり、または砂塵、鉄粉、塩、アルカリ、酸などの化学薬品、煤煙、鳥の糞、昆虫の死骸や体液、太陽光線、酸性雨などの風雨により傷、シミ、変色、汚染、劣化などが発生する危険がある。傷や汚染などが生じると商品価値は著しく低下するので、これを防止するために物品を一時的に保護する事が必要とされるが、この一時的保護のために、製品の出荷段階において予め物品の表面に可剥離性被覆組成物により保護被膜を設け、保管終了後に保護被膜を除去する方法が知られている。また、車両以外においても例えば機械部品、金属製家庭用品等の鉄および非鉄金属製品、木工品、ガラス製品、プラスチック製品、ゴム製品などの各種の製品（以下これらを単に「物品」という）も、流通時に屋外及び室内において保管される際、その製品価値を維持するために、保護を図る必要があるので、保護被膜を形成することが提案されている。

【0003】かかる保護被膜については、以下1)乃至5)に示すような特性が必要とされる。

1) 保護被膜が物品の保管中に自然剥離することなく、かつ除去する際には容易に剥離するよう、保護すべき物品に対して適度な密着性を有すること。

2) 物品から保護被膜を剥離する際に、被膜が切れることなく容易に剥がせるよう、物品に被覆された保護被膜が良好な物理特性（引張強度、伸び等）を有すること。

3) 保護被膜を被覆した物品の保管時に、膜特性および剥離性が変化しないよう、物品に被覆された保護被膜が良好な耐水性、耐光性、熱安定性等を有すること。

4) 物品に被覆された保護被膜が化学作用および物理作用のどちらに対しても良好な保護能力を有すること。

5) 物品に被覆された保護被膜が保護すべき基体に悪影響を与えないこと。

【0004】本発明者等は上記特性を備えた保護被膜用の可剥離性コーティング剤水分散物を先に提案した（特開平9-286934号公報参照）。該特開平9-286934号公報には、ガラス転移温度40℃以上のアクリル系コポリマー部分Aと上記アクリル系コポリマー部分Bとの合計重量に基づいて上記アクリル系コポリマー部分Aが5～40重量%、上記アクリル系コポリマー部分Bが60～95重量%の量で存在することを特徴とする可剥離性被覆組成物。

リル系コポリマーエマルジョンと、ガラス転移温度5℃～20℃のアクリル系コポリマーエマルジョンとの混合物に基づく可剥離性コーティング剤水分散物が開示されている。かかるコーティング剤により上記の1)から5)の要件は達成された。

【0005】しかし、上述したような保護被膜の基本的な性能発現には、可剥離性樹脂組成物を被塗布物の表面に塗布後、例えば70～80℃程度の加熱して保護膜を形成する事が必須であった。この樹脂組成物の保護膜の膜強度・伸びなどの物理特性はそれ以前の可剥離性被覆組成物と同様、高温での加熱工程を通過させることで得られるものの、常温乾燥では長時間の乾燥工程を要し、高温加熱を上回るものは得られなかった。また、常温で乾燥した場合には、乾燥後の保護膜は、耐水性に劣り、長時間の降雨では、保護膜が水分を吸収し、被塗物である物品から浮いてしまい、自重で被塗物から剥離するという問題がある。さらに、上記の可剥離性樹脂組成物では塗布温度が低い場合には造膜性が悪化し、用途によっては使用できなかった。ここで、本発明において「常温」の用語は、作業上水が凍る0℃以下を除く温度をいい、より一般的には5℃乃至35℃±5℃程度の範囲を想定するが、特に厳格に規定するものではない。

【0006】近年において、小さな物品から自動車のような大きな物品まで幅広い保護被膜の用途の拡大とともに、より幅広い条件において塗布乃至保管することが必要とされており、より優れた造膜性、耐水性等を有するとともに、加熱工程を必用としない、常温で乾燥して塗膜の性能が発揮できる可剥離性被覆組成物の出現が望まれている。

【0007】本発明は上記の課題を解決することを目的とし、優れた造膜性、耐水性等を有するとともに、加熱工程を必用としない、常温で乾燥して塗膜の性能が発揮できる可剥離性被覆組成物を提供するものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる課題の解決のため鋭意研究を重ねた結果、多段階重合方法により調製された、特定のガラス転移温度範囲を有する2種類以上のアクリル系コポリマー部分を有するコポリマーを使用することにより、良好な可剥離性被覆組成物が得られることを知見し、本発明を完成するに至った。

【0009】かかる知見に基づく本発明の【請求項1】の可剥離性被覆組成物の発明は、被塗物の表面を一定期間保護し、その後剥離可能な可剥離性被覆を形成する水系の可剥離性被覆組成物であって、30℃～70℃の範囲の高いガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分A、および5℃～30℃の範囲の低いガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分Bからなり、多段階重合により形成されたコア/シェルコポリマーを含むことを特徴とする。

【0010】【請求項2】の発明は、請求項1におい

て、上記コア/シェルコポリマーが連続2層構造であることを特徴とする。

【0011】【請求項3】の発明は、請求項1又は2において、上記アクリル系コポリマー部分Aと上記アクリル系コポリマー部分Bとの合計重量に基づいて上記アクリル系コポリマー部分Aが5～40重量%、上記アクリル系コポリマー部分Bが60～95重量%の量で存在することを特徴とする。

【0012】【請求項4】の発明は、請求項1又は2において、各コポリマー部分における硬質モノマーの単位と軟質モノマーの単位の合計量が70重量%以上であることを特徴とする。

【0013】【請求項5】の発明は、請求項1又は2において、上記アクリル系コポリマー部分Aおよび上記アクリル系コポリマー部分Bが、窒素含有ビニルモノマーのモノマー単位を含まないことを特徴とする。

【0014】【請求項6】の発明は、請求項1又は2において、酸官能性ビニルモノマーをモノマーの合計量に対し0.2乃至2重量%を含むことを特徴とする。

【0015】【請求項7】の発明は、請求項1又は2において、上記アクリル系コポリマー部分A又は上記アクリル系コポリマー部分Bのエマルジョン形成に反応性界面活性剤を用いることを特徴とする。

【0016】【請求項8】の発明は、請求項1又は2において、剥離向上剤を含むことを特徴とする。

【0017】【請求項9】の可剥離性保護被膜の発明は、請求項1乃至8のいずれか一項の可剥離性被覆組成物から得られてなり、被覆物から容易に剥離可能な剥離被膜であることを特徴とする。

【0018】【請求項10】の物品の発明は、請求項1乃至8のいずれか一項の可剥離性被覆組成物から得られてなり、被塗物から容易に剥離可能なものである可剥離性被膜を有することを特徴とする。

【0019】【請求項11】の物品の表面保護方法の発明は、物品の表面に、請求項1乃至9のいずれか一項の可剥離性被覆組成物から得られる可剥離性被膜を形成することを特徴とする。

【0020】【請求項12】の発明は、請求項11において、可剥離性保護被膜を40℃以下の条件で形成することを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。

【0022】本発明の可剥離性被覆組成物は、被塗物の表面を一定期間保護し、その後剥離可能な可剥離性被覆を形成する水系の可剥離性被覆組成物であって、30℃～70℃の範囲の高いガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分A、および5℃～30℃の範囲の低いガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分Bからなり、多段階重合により形成されたコア/シェルコ

ポリマーを含むものであり、さらに詳しくは、30℃～70℃の範囲のガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分A、および5℃～-30℃の範囲のガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分Bを含み、AとBの合計重量に基づいてAが5～40重量%、Bが60～95重量%の量で存在し、アクリル系コポリマー部分AおよびBが、同じ硬質モノマーの単位と同じ軟質モノマーの単位とを含み、各コポリマー部分における硬質モノマーの単位と軟質モノマーの単位の合計量が70重量%以上である、多段階重合により形成されたコア/シェルコポリマーを含むものである。本発明の可剥離性被覆組成物を被塗物である物品（例えば車両）の表面等に塗布することで、従来のような高温での加熱乾燥を施すことなく単なる室温乾燥等の常温で保護被膜を形成することができる。

【0023】ここで、本発明においては、「硬質モノマー」の用語は、そのホモポリマーのガラス転移温度が50℃以上であるモノマーを示し、「軟質モノマー」の用語は、そのホモポリマーのガラス転移温度が-10℃以

$$1/Tg = W1/Tg(1) + W2/Tg(2) \quad \dots(1)$$

ここで、式(1)中、W1およびW2は、成分1および成分2のポリマーの重量分率を意味し、そしてTg(1)およびTg(2)は、それぞれ成分1および2のホモポリマーのガラス転移温度（単位は絶対温度）を表す。

【0025】得られたポリマーのガラス転移温度を実験的に測定する方法としては、多くの方法が知られているが、示差走査熱量測定(DSC)によるのが簡便かつ正確で好ましい。この方法によってTgを測定するには、コポリマー試料を乾燥し、120℃に予め加熱し、急速に-100℃に冷却し、次いでデーターを採取しながら20℃/分の速度で150℃まで加熱する。Tgは、半高法を使用して変曲の中心において測定する。種々のホモポリマーのガラス転移温度は、例えば J. Brandrup and E. H. Immergut, Interscience Publisher の Polymer Handbook に記載されている。

【0026】本発明の組成物に使用されるコポリマーにおいて、アクリル系コポリマー部分Aのガラス転移温度は、30℃～70℃、より好ましくは30℃～60℃である。また、アクリル系コポリマー部分Bのガラス転移温度は、5℃～-30℃好ましくは5℃～-20℃の範囲である。

【0027】本発明において「コポリマー部分」の用語は、モノマー単位の種類およびその比率が一定である分子鎖中の部分をいう。言い換えれば、単一のモノマー混合物から重合されたと認められる分子鎖中の部分が、1つのコポリマー部分である。例えば、コポリマーにモノマー単位aとモノマー単位bとが一定比率で存在する部分Aと、モノマー単位cとモノマー単位dとが一定比率で存在する部分Bとが含まれる場合は、AとBは異なる

下であるモノマーを示すために用いられる。「硬質モノマーの単位」および「軟質モノマーの単位」の用語は、それぞれ硬質モノマーおよび軟質モノマーから得られるコポリマー中のモノマー単位を意味する。「モノマー単位」の用語は、重合反応によってモノマー1分子から形成される構成単位のうち最大のものをいう。本発明においては、アクリル系コポリマー部分とは、主として各種のアクリル酸エステルやメタアクリル酸エステルから重合されるコポリマー部分をいう。

【0024】ここで、ガラス転移温度(Tg)は、非晶質のポリマーが比較的硬く脆いガラス状態から比較的柔らかく粘性のあるゴム状態に変化する温度をいう。本発明において言及されるポリマーのガラス転移温度は、計算ガラス転移温度である。コポリマーのガラス転移温度は、下記のフォックス(Fox)の式(1)により計算することができる[Bulletin of American Physical Society, 1, 3, 第123頁(1956)参照]。

コポリマー部分である。また、例えば、コポリマーにモノマー単位aとモノマー単位bとが10:1の比率で存在する部分Aと、モノマー単位aとモノマー単位bとが1:10の比率で存在する部分Bとが含まれている場合は、AとBは異なるコポリマー部分である。本発明にかかる可剥離性被覆組成物に使用されるコポリマーは、多段階重合法により調製される。ここで、多段階重合法とは、複数段階の重合工程を有する重合法であり、マルチステージフィード(MSF)重合、パワーフィード(PF)重合等を挙げることができる。

【0028】本発明にかかる可剥離性被覆組成物に使用されるコポリマーにおいては、1分子中に2以上のアクリル系コポリマー部分Aおよび/またはアクリル系コポリマー部分Bが含まれていても良い。

【0029】また、本発明の組成物には、アクリル系コポリマーAおよびアクリル系コポリマーBが、互いに結合されずに単独のポリマーのままで含まれていても良い。

【0030】ここで、本発明において、コア/シェルポリマーの用語には、通常のコア/シェル粒子の他、コアを不完全に被包するシェル相を有するコア/シェル粒子、複数のコアを有するコア/シェル粒子のような、種々のジオメトリの2以上の相を有するコア/シェル粒子を包含する。すなわち、本発明による多段階重合によるコア/シェル構造のエマルションは、図1(a)に示すような中心部分が高いTgのコポリマー部分Aの粒子の集合からなるコア11と、該コア11の外周に設けられた低Tgのコポリマー部分Bの粒子の集合からなるシェル12とからなる断続2層構造のものや、図1(b)に示すようなコア/シェルポリマーの中でも、低Tgのボ

リマー相からなるシェル21中に高いT_gのポリマーの非常に小さなドメインのコア22が多数存在する連続2層構造のものを例示することができる。なお、図1

(c)に示すものは従来の特開平9-286934号公報で開示した均質構造のものである。

【0031】本発明によるコア/シェル構造の可剥離性被覆組成物は、この構造の相違により、可剥離性被覆組成物を被塗物に塗布した後、後述する試験例に示すように、塗布後1時間程度の極めて短い時間であっても可剥離性の保護被膜が常温で形成され、保護被膜の形成工程を大幅に短縮することができる。

【0032】アクリル系コポリマー部分Aおよびアクリル系コポリマー部分Bを調製するために使用することのできるモノマーとしては、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸イソプロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸sec-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸ベンチル、(メタ)アクリル酸イソベンチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸3・5・5-トリメチルヘキシル、(メタ)アクリル酸デシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸オクタデシル、(メタ)アクリル酸オクタデセニル、(メタ)アクリル酸シクロヘキシルのようなアクリル酸またはメタアクリル酸のアルキルエステル；(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピルのようなアクリル酸またはメタアクリル酸のヒドロキシエステルがあげられるが、これらに限定されるものではない。なお、本発明において、「(メタ)アクリル」の用語は、アクリルまたはメタアクリルの意味で使用される。

【0033】また、酸官能性モノマー、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、フマル酸およびマレイン酸、モノメチルイタコネート、モノメチルフマレート、モノブチルフマレート、無水マレイン酸；および他のビニルモノマー、例えばナトリウムビニルスルホネート；ホスホエチル(メタ)アクリレート；メタクリル酸グルシジル；メタクリル酸アセトアセチルエチル；アクロレインおよびメタアクロレイン；メタクリル酸ジシクロペンタジエニル；スチレンまたは置換スチレン；ブタジエン；エチレン；ビニルアセテートまたは他のビニルエステルのようなモノマーを使用することもできる。さらに、少量のエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジビニルベンゼン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性不飽和モノマーを使用することもできる。

【0034】本発明において、好ましくは、窒素元素を

含むモノマーおよび多官能性不飽和モノマーは、剥離した塗膜を焼却処分した際に窒素酸化物などの環境汚染物質の原因となるため使用しない。すなわち、好ましくは、本発明の可剥離性被覆組成物に使用されるコポリマーにおいて、アクリル系コポリマー部分Aおよびアクリル系コポリマー部分Bは、窒素含有ビニルモノマーのモノマー単位を含まないものである。

【0035】本発明の組成物に使用されるコポリマーにおいて、アクリル系コポリマー部分Aおよびアクリル系コポリマー部分Bの含有量は、アクリル系コポリマー部分Aおよびアクリル系コポリマー部分Bの合計重量に基づいて、アクリル系コポリマー部分Aが5~40重量%、好ましくは10~40重量%、より好ましくは20~40重量%、アクリル系コポリマー部分Bが60~95重量%、好ましくは60~90重量%、より好ましくは60~80重量%とするのがよい。

【0036】本発明において使用される硬質モノマーは、好ましくはそのホモポリマーが50℃~110℃、より好ましくは60℃~110℃、もっとも好ましくは70℃~110℃のガラス転移温度を有するものである。また、使用される軟質モノマーは、好ましくはそのホモポリマーが-10℃~-90℃、より好ましくは-20℃~-90℃、もっとも好ましくは-30℃~-90℃のガラス転移温度を有するものである。

【0037】本発明の各コポリマー部分における硬質モノマーの単位と軟質モノマーの単位の合計量は好ましくは70重量%以上であり、より好ましくは80重量%以上であり、もっとも好ましくは90重量%以上である。

【0038】本発明の好ましい態様においては、アクリル系コポリマー部分Aが、アクリル系コポリマー部分Aとアクリル系コポリマー部分Bとの合計重量に基づいて20~40重量%であって、そのホモポリマーのガラス転移温度が70℃~110℃である1種以上のモノマーのモノマー単位と、そのホモポリマーのガラス転移温度が-30℃~-90℃である1種以上のモノマーのモノマー単位を含み、アクリル系コポリマー部分Bが、アクリル系コポリマー部分Aとアクリル系コポリマー部分Bの合計重量に基づいて60~80重量%の、そのホモポリマーのガラス転移温度が70℃~110℃である1種以上のモノマーのモノマー単位と、そのホモポリマーのガラス転移温度が-30℃~-90℃である1種以上のモノマーのモノマー単位を含むものである。

【0039】ここで、硬質モノマーとして好ましいものとしては、例えばメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸ヒドロキシプロピル、およびスチレンがあげられる。また、軟質モノマーとして好ましいものとしては、例えばアクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸sec-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、およびアクリル酸ヒドロキシエチルがあ

げられる。

【0040】上記モノマーとして例えばカルボキシル基や水酸基を含む酸官能性ビニルモノマーを使用する場合には、保護膜の密着力が向上するので更に好ましく、モノマーの合計量に基づいて0.2～2.0重量%、好ましくは0.3～1.0重量%の量で使用される。これは、酸基含有ビニルモノマー量が2.0重量%より多いと塗膜の耐水性が劣り、更に密着力が増し、耐熱性・耐候性で剥がれなくなる虞があり、好ましくないからである。ここで、酸基含有ビニルモノマーとしては、上述したアクリル系共重合体エマルジョンを構成するものの内で、例えばアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、シトラコン酸、クロトン酸等のカルボキシル基含有ビニル単量体を例示することができるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0041】本発明のもっとも好ましい態様においては、アクリル系コポリマー部分AおよびBは、メタクリル酸メチルを硬質モノマーとして使用し、アクリル酸ブチルを軟質モノマーとして使用し、アクリル酸を酸官能性ビニルモノマーとして使用する。

【0042】本発明にかかる組成物に含まれるコポリマーは、好ましくは20,000以上、より好ましくは50,000～1,000,000、もっとも好ましくは50,000～600,000の分子量を有する。本発明においては、特段の記載のない限り、分子量はGPCで測定された重量平均分子量をいい、分子量の標準試料としてはポリスチレンが使用される。アクリル系コポリマー部分Aとアクリル系コポリマー部分Bのそれぞれの分子量は、好ましくは20,000以上、より好ましくは50,000～1,000,000、もっとも好ましくは50,000～600,000である。また、存在する場合には、本発明の組成物中に含まれるアクリル系コポリマーAおよびBの単独重合体の分子量を測定し、これをアクリル系コポリマー部分AおよびBそれぞれの分子量とすることもできる。

【0043】本発明の組成物から得られる可剥離性の保護被膜（以下、「可剥離性被膜」という）は、アクリル系コポリマー部分Aとアクリル系コポリマー部分Bのどちらか一方が連続相を形成し、他方が不連続相を形成することができるし、両者とも連続相を形成することもできる。これらのモルホロジーはアクリル系コポリマー部分Aとアクリル系コポリマー部分Bのモノマー組成および重量比、フィルムの造膜条件などの諸因子により変化する。好ましくは、アクリル系コポリマー部分Bが連続相を形成し、アクリル系コポリマー部分Aが不連続相を形成する。

【0044】以下に、本発明の可剥離性被覆組成物において使用されるコポリマーの製造の一例を示す。

1) 低T_gのモノマー混合物bから5℃～30℃の範囲のガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分

Bを形成する工程、および、

2) アクリル系コポリマー部分Bの存在下に、高T_gになるようなモノマー混合物aから30℃～70℃の範囲のガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分Aを形成する工程を含み、モノマー混合物aとbの合計重量に基づいて、モノマー混合物aの割合が5～40重量%、モノマー混合物bの割合が60～95重量%であり、モノマー混合物aとbが同じ硬質モノマーと同じ軟質モノマーを含み、各モノマー混合物における硬質モノマーと軟質モノマーの合計量が70重量%以上である、製造方法により製造することができる。

【0045】上記の各工程は、連続的に行われても良く、また、例えば予め調製したアクリル系コポリマーBをシードとして用い、シード重合をおこなっても良い。好ましくは、上記の各工程は連続的におこなわれる。本発明の可剥離性被覆組成物において使用されるコポリマーは、好ましくはフリーラジカル開始による、乳化重合または溶液重合によって調製することができる。熱開始法かまたはレドックス開始法を用いることができる。重合は、典型的には、モノマー混合物の全重量を基準とした重量%で通常は0.05%～3.0%の量の、公知のフリーラジカル開始剤によって開始される。好適な還元剤と組み合わせた同様の開始剤を用いるレドックス系を、同等の量で用いることもできる。所望のGPC重量平均分子量を与えるのに有効な量で連鎖移動剤を用いることもできる。

【0046】本発明の組成物で使用されるコポリマーが、分散重合体の形態である場合には、コポリマーの粒径は、乳化重合プロセス中に加えられる公知の界面活性剤の量によって制御される。公知の界面活性剤としては、アニオン性、非イオン性乳化剤又はこれらの組み合わせが挙げられる。界面活性剤に関する典型的な範囲は、モノマー混合物の全重量を基準として0.1～6重量%である。

【0047】また、本発明では、界面活性剤として、公知の一般的な界面活性剤の代わりに、反応性界面活性剤を用いることができる。該反応性界面活性剤としては、例えば疎水基にラジカル重合性のプロペニル基を導入したポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル型の非イオン性界面活性剤である「アクアロンRN」シリーズ（商品名：第一工業製薬社製）、その硫酸エステル塩を基本としたアニオン性界面活性剤である「アクアロンHSシリーズ」（商品名：第一工業製薬社製）、アクリル型アニオン性である「エレミノールRS30」「エレミノールJS-2」（商品名：共に三洋化成工業社製）、「アデカリアソーブ」シリーズ（商品名：旭電化工業社製）等の界面活性剤がある。ここで、上記反応性界面活性剤を添加するのは、アクリル系共重合体エマルジョン合成の際に反応性界面活性剤を使用することで、皮膜の耐水性が向上するからである。

【0048】本発明の組成物で使用されるコポリマーは、分散重合体の形態である場合には、分散粒子の粒径は、好ましくは50～200nmの範囲、より好ましくは50～150nmの範囲、もとも好ましくは50～120nmの範囲である。これは粒径を200nm以上とした場合、被塗布物表面との接着面積が十分に得られないため、高耐水性を得ることができず、好ましくないからである。

【0049】本発明にかかる可剥離性被覆組成物は、上記のコポリマーに加え、剥離向上剤を含有することができる。本発明で使用される剥離向上剤としては、ワックス系、シリコン系、アルキルリン酸エステル系、フッ素系などから選ばれる少なくとも1種の剥離向上剤が好適に使用できる。これらは水に溶解もしくは分散されたもの、または粉末状のいずれの形態であっても使用できる。

【0050】ワックスとしては、具体的には植物系；キャンドリラワックス、カルナバワックス、ライスワックス、木ろう、ホホバ油など、動物系；みつろう、ラノリン、鯨ろうなど、鉱物系；モンタンワックス、オゾケライト、セレシンなど、石油系；パラフィンワックス、マイクロクリスタリンワックス、ペトロラタムなど、合成炭化水素系；フィッシャー・トロプシュワックス、酸化ポリエチレンワックス、ポリエチレンワックス、アクリルエチレン共重合体ワックスなど、変性ワックス系；モンタンワックス誘導体、パラフィンワックス誘導体、マイクロクリスタリンワックス誘導体など、水素化ワックス；硬化ひまし油、硬化ひまし油誘導体など、その他；12-ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸アミド、無水フタル酸イミド、ビスアミド、アミド、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、炭素数12以上、好ましくは18以上である高級アルコール、炭素数12以上、好ましくは18以上である高級脂肪酸などのその他のワックスがあげられる。

【0051】ワックス系としては、融点40～180℃、好ましくは約50～150℃の範囲を有するものが望ましい。融点上記範囲外である場合には、剥離性の向上にあまり寄与しない。これらの例としては、上記のワックスをエマルジョンとしたもの、例えば中京油脂株式会社製の商品名ハイドリンD-337、ハイドリンP-7、ハイドリンE-139、セロゾール967、セロ

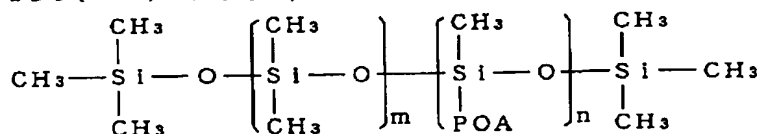
ゾールM、ポリロンA、セロゾール524、セロゾール920、セロゾールB-495などがあげられる。

【0052】シリコン系化合物としては、シロキサン結合を主骨格とするシリコンオイル、シリコン粉末、シリコンエマルジョン、シリコン水溶性樹脂などが使用できる。具体的にはジメチルポリシロキサン系、メチルフェニルポリシロキサン系、環状ジメチルポリシロキサン系、フロロポリシロキサン系、変性シリコンオイル系、例えばアミノ、エボキシ、ポリエーテル、アルコール、フッ素、メルカプト、カルボキシル、アルキル高級脂肪酸で変性されたものが使用できる。シリコン系化合物の例としては、信越化学株式会社製の商品名KF96、KF994、KF995、KF99、KF9902、KF351、KF50、KF53、KF410、KF851、FL100、KF857、KF101、X-22-3701Eのようなシリコンオイル；東レ・ダウコーニング株式会社製の商品名R900、R901、R902、F100、F101、F200、F201、F202、F203、F400、F300、F301、F250、E500、E501、E600、E601、E602、E603、E850のようなシリコン粉末；信越化学株式会社製の商品名KM70、KM71、KM72、KM75、KM85、KM722、KM740、KM753、KM764E、KM765、KM766、KM780、KM883、KM885、KM901、KM2002、KM244Fのようなエマルジョン；東レ・ダウコーニング株式会社製の商品名SH3746、SH3749、SH3771のような水性樹脂などがあげられる。上記シリコン粉末としては、通常約0.1～100ミクロン、好ましくは約5～50ミクロンの平均粒径を有するものが使用される。

【0053】シリコン系化合物の中でも、水に対して難溶性であり、且つ少量の界面活性剤により容易に水分散体となることができ、被膜の下層部にも十分に配向して、保護すべき塗膜との界面に生じる経時による密着力の増大を緩和する機能に優れるものとして、下記一般式で表されるポリエーテル変性シリコンオイルが最も好ましい。

【0054】

【化1】



式中、POAはエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド変性による、ポリエーテル部分を示す。

【0055】アルキルリン酸エステル類としては、例えば中京油脂株式会社製の商品名セパール#328、同左

#365、同左#380、同左#440、同左#441、同左#517、同左#521などが使用できる。

【0056】また、フッ素系化合物としては、分子中にフルオロアルキル基を含有するものが好ましい。具体的

にはパーフロロアルキルカルボン酸塩、パーフロロアルキルリン酸エステル、パーフロロアルキルカルボン酸塩、パーフロロアルキルペンタノン、パーフロロアルキルEO付加物などがあげられる。例えば、住友3M株式会社製の商品名フロラードFC-93、同左FC-95、同左FC-98、同左FC-129、同左FC-135、同左FC-170C、同左FC-430、同左FC-431などがあげられる。これらの剥離向上剤の中で、ワックス及びシリコン化合物を用いると耐水性及び耐酸性に優れた被膜が得られ易いという利点がある。

【0057】剥離向上剤は、通常、コポリマーの固形分100重量部に対して、ワックスの場合には約0.5〜30重量部、好ましくは約1〜20重量部、シリコン系化合物の場合には、約0.01〜10重量部、好ましくは0.1〜5重量部、アルキルリン酸エステル類の場合には約0.01〜10重量部、好ましくは0.1〜5重量部、フッ素系化合物の場合には約0.01〜5重量部、好ましくは約0.01〜3重量部の量で使用される。

【0058】本発明の可剥離性被覆組成物は、可塑剤（フタル酸エステル類、脂肪酸エステル類等）、造膜助剤（モノ或いはジエチレングリコールのアルキルエーテル類、モノ或いはジプロピレングリコールのアルキルエーテル類等）、顔料、染料、増量剤、消泡剤（鉱油性、シリコン系等）、湿潤剤、分散剤、増粘剤（無機系、有機系等）、pH調節剤（有機アルカリ系、エタノールアミン類等）、防腐剤（ベンゾイソチアゾリン系、トリアジン系等）、凍結防止剤（多価アルコール類等）、乾燥促進剤（エチルアルコール等の低級アルコール類等）、スリッパ剤、紫外線吸収剤（ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系等）、光安定剤及び架橋剤のような可剥離性被膜を形成する標準的な配合添加剤を含むことができる。なお、造膜助剤とは、施された層中に存在する揮発性水溶性有機溶媒及び水が実質的に蒸発した後、施された層から蒸発するフィルム形成剤をいう。

【0059】さらに、本発明の可剥離性被覆組成物は任意の溶剤を含むことができる。本発明の組成物は、一般に、組成物の全重量を基準とした重量%で、30〜60重量%、好ましくは40〜60重量%の範囲の固形分含量を有する。固形分含量は塗布装置、塗布条件、用途に応じて適宜調節することができる。

【0060】本発明は、さらに、本発明にかかる可剥離性被覆組成物から形成される被覆を有する物品、並びに物品の表面に本発明にかかる可剥離性被覆組成物から得られる可剥離性被覆組成物を形成することを含む物品の表面保護方法を提供する。

【0061】本発明の可剥離性被覆組成物は、スプレー塗布、ローラー塗布、ブラシ塗布、刷毛塗りなどの通常の方法により被塗物に塗布することができる。組成物は装置および塗布条件に応じて水、水混和性溶剤等の溶剤で希釈して使用することができる。その他の塗布条件、

塗布温度などの調節は適宜行うことができる。

【0062】本発明の可剥離性被覆組成物を塗布した上記被塗物は、常温（5〜35℃±5℃）で、より好適には20〜25℃前後で乾燥することにより可剥離性の保護膜が形成される。なお、保護膜の形成過程において水分の蒸発を促進させるために、送風、加熱又は両者の併用等の水分除去手段を適宜用いるようにしてもよい。これにより、保護膜の形成時間を調整することが容易となるが、加熱手段はあくまでも水分の蒸発のためであり、従来のように保護膜の形成のために加熱を必須構成要件とするものではない。

【0063】本発明にかかる可剥離性被覆組成物は、良好な物理特性と良好な剥離性を併せ持つ被覆を与える。特により優れた耐水性、耐光性、熱安定性等を有し、長期間の保存後においても良好な剥離特性を示す可剥離性被覆が得られる。さらには、本発明の可剥離性被覆組成物は、幅広い塗布温度において良好な結果を与えるという効果も示す。

【0064】また、本組成物は架橋組成物ではなく、非架橋組成物としているので、剥離後の保護被膜を廃棄処理することなく、再度本発明の組成物の原料等として再利用することが可能となり、省資源化並びに環境問題に配慮した組成物である。

【0065】本発明の可剥離性被覆組成物を塗布する被塗物である物品は特に限定されるものではないが、例えば自動車、車両、機械部品、金属製家庭用品等の鉄及び非鉄金属製品、木工品、ガラス製品、プラスチック製品、ゴム製品、セラミック製品、建築建具（鉄やアルミニウム等の非鉄金属製）、洗濯機や冷蔵庫等の家電品、FA備品、家具、キャビネットやホワイトボードの事務製品、及びそれらの塗装品等を例示することができ、該被塗物の表面に本発明の可剥離性被覆組成物を塗布して、屋外及び室内においてその保護を図るものである。また、従来粘着剤付きフィルムを貼っていた物品、及び包装袋（ポリエチレン製、紙製等）で包んでいた物品に対しても本発明の保護膜を適用することができる。また、その表面の一時的保護以外の目的で用いても良いことはいふまでもない。具体的には、自動車外板塗装・樹脂部分には汚れ防止、傷付きの防止あるいは紫外線などからの劣化防止に対して、機械部品には錆などの汚れ防止に対して、換気扇及び厨房機器などには食用油あるいは手垢汚れ防止に対して、アルミニウム製フェンスには汚れあるいは傷付きの防止に対して、屋内の床には、汚れあるいは傷付きの防止に対して、塗装ブース内の壁や床には飛散した塗料からの材質保管に対して、及びFRP（Fiber Reinforced Plastics）製スキー板には傷防止あるいは美観維持のために用いることができる。さらに、本発明の可剥離性保護膜の形成に加熱が不要であるので、従来の可剥離性被覆組成物では、その成膜時に加熱にする必要があったために被覆処理が不可能であっ

た、例えば集積回路 (IC) やコンデンサー等の電子部品等を組み込んだ製品、加熱により変形しやすいプラスチック製品等に適用することができる。

【0066】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、かかる実施例はあくまでも本発明の例示に過ぎず、本発明の範囲を何ら制限するものではない。

【0067】【実施例1〜7】下記「表1」に示す組成により第一段単量体及び第二段単量体を作成し、乳化重合体1〜7を得た。

【0068】① 第一段単量体混合物の製造

紫外線吸収剤をメタクリル酸メチルに溶解し、次いで脱イオン水、第一工業製薬株式会社製のHS-10 (ノニルプロベニルフェニルエトキシエーテルサルフェートアンモニウム) の25%溶液を加え、攪拌して乳化した後、残りの単量体をゆっくり加えることにより、乳化した単量体混合物を作った。

【0069】② 第二段単量体混合物の製造

脱イオン水にHS-10の25%溶液を加え、攪拌した溶液に、単量体を続けてゆっくり加えることにより、乳化した単量体混合物を作った。

【0070】③ 乳化重合体の調製

温度計、冷却器、および攪拌器を備えた適当な反応容器に、HS-10の25%溶液34.0g、および脱イオン水1048.7gを含む溶液を入れ、80〜85℃に加熱した。この反応容器に脱イオン水33.0gに炭酸ナトリウム5.8gを溶解させた炭酸ナトリウム水溶液を加え、続いて脱イオン水26.7gに過硫酸ナトリウム

6.1gを溶解させた過硫酸ナトリウム水溶液を加えた。約2分後に第一段単量体混合物を徐々に加えた。添加速度は、重合反応の熱を冷却によって除くことのできる速度に調節した。添加時間は、90〜150分であった。重合温度は必要に応じ冷却することにより、80〜90℃に維持した。添加完了後、単量体混合物の容器および供給管を脱イオン水31.6gですすぎ、反応容器に加えた。その後、30分間、80〜90℃に維持した。その後、脱イオン水6.5gに過硫酸ナトリウム1.2gを溶解させた過硫酸ナトリウム水溶液を加えた。続いて、第二段単量体混合物を徐々に加えた。添加速度は、重合反応の熱を冷却によって除くことのできる速度に調節した。添加時間は30〜90分であった。重合温度は必要に応じ冷却することにより、80〜90℃に維持した。添加完了後、単量体混合物の容器および供給管を脱イオン水21.0gですすぎ、反応容器に加えた。得られた重合体を室温まで冷却し、乳化重合体1〜7を得た。

【0071】第一および第二段の単量体組成、計算ガラス転移温度、および第一段と第二段の重量比を「表1」に示す。なお、表1中において使用した略号の意味は以下のとおりである。BAはアクリル酸ブチル、2-EHAはアクリル酸2-エチルヘキシル、MMAはメタクリル酸メチル、RUVA93は反応性紫外線吸収剤、Styはスチレン、AAはアクリル酸である。

【0072】

【表1】

	第1実施例		第2実施例		第3実施例		第4実施例		第5実施例		第6実施例		第7実施例	
	第1段	第2段	第1段	第2段	第1段	第2段	第1段	第2段	第1段	第2段	第1段	第2段	第1段	第2段
脱イオン水	330.6	220.4	358.7	165.3	330.6	220.4	330.6	220.4	385.7	165.3	330.6	220.4	385.7	165.3
HS10(25%)	102.3	68.2	119.4	51.2	102.3	68.2	102.3	68.2	119.4	51.2	102.3	68.2	119.4	51.2
BA	598.5	214.8	701.8	161.1	60.16	214.9	642.5	214.9	749.6	161.1	642.5	173.9	749.6	130.4
2-EHA							10.2		11.9		10.2		11.9	
MMA	402.5	463.8	402.5	463.8	402.5	463.8	402.5	463.8	402.5	463.8	402.5	463.8	402.5	463.8
RUVA93	17.0		8.4		11.2		7.2		8.4		7.2		8.4	
Sty					204.6									
AA (30%)	6.4	4.3	7.5	3.2	6.4	4.3	6.4	4.3	7.5	3.2	6.4	4.3	7.5	3.2
計算Tg	-10	35	-10	35	-10	34	-16	35	-17	35	-16	46	-10	46
単量体比率	6	4	7	3	6	4	6	4	7	3	6	4	7	3

【0073】上記で得られた実施例7の乳化重合体7を使用して、「表2」に示した配合例1〜4の配合処方により可剥離性被覆組成物を調製した。配合例2とはほぼ同じ処方調製した従来のアクリル系エマルジョンを使用

して比較例の比較可剥離性被覆組成物を調製した。

【0074】

【表2】

	配合例 1	配合例 2	配合例 3	配合例 4	比較配合例
エマルジョン	95	95	95	95	95
水	1	4.8	3	5	5
TT935	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
5%NaOH	1	1	1	1	1
28%NH ₄ OH	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Formater AP	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
MFリソ D-337	4	—	—	—	—
KF-351	—	0.2	—	—	0.2
FC-170C	—	—	2	—	—

【0075】*物性評価試験

上記の乳化重合体7から得られた可剥離性被覆組成物、および比較可剥離性被覆組成物を乾燥膜厚50ミクロンで塗布し、20℃で6時間乾燥した。得られたフィルムを試験片(試験片形状&サイズ)に切り出し、引っ張り試験、および動的粘弾性試験を行った。引っ張り試験は、10℃で測定を行った。引っ張り試験の結果を図2に示す。図2に示すように、乳化重合体7を用いてなる可剥離性被膜は優れた特性を示すことが確認された。また、図3に乳化重合体7の可剥離性被覆組成物からなる保護膜の動的粘弾性試験の結果を、図4に比較例の保護膜の動的粘弾性試験の結果をそれぞれ示す。動的粘弾性測定によるtanδの測定結果は、比較例である単なる混合物の被膜では明瞭なダブルピークを有するのに対し(図4参照)、可剥離性被覆組成物7から得られる可剥離性被膜ではtanδはブロードなシングルピークを有することを示している(図3参照)。これにより本発明による可剥離性被覆組成物は、連続2層のコア/シェル構造のコポリマーからなる被膜であることが確認された。

【0076】*剥離性評価試験

あらかじめ電着処理した軟鋼板にアミノアルキド樹脂系塗料をスプレー塗布し、指職乾燥した時点でアクリル樹脂系クリア塗料をスプレーし、140℃で20分焼き付け塗装板とした。さらにこの塗装板に、可剥離性被覆組成物を乾燥膜厚が70ミクロンとなるように塗布したものを試験片とし、実験を行った。可剥離性被覆組成物を塗布してなるフィルムの剥離状態はフィルムを手で剥がして評価した。

【0077】「表2」中、TT935(商品名)は、ローム アンド ハース カンパニー社製の増粘剤、Formater AP(商品名)は、サンノブコ社製の消泡

剤である。比較配合例で使用したエマルジョンは、特開平9-286934号公報で開示する可剥離性コーティング剤水分散物を用い、ガラス転移温度が高いアクリル系エマルジョン(JP202)とガラス転移温度が低いアクリル系エマルジョン(JP203)とを7:3の割合で配合してなるものであり、以下のようなものである。

JP202:ガラス転移温度8℃を有するアクリル系エマルジョン、固形分47.5%、商品名プライマルJP-202、ローム アンド ハース社製

JP203:ガラス転移温度41℃を有するアクリル系エマルジョン、固形分47.5%、商品名プライマルJP-203、ローム アンド ハース社製

【0078】初期剥離性は、「表3」中に示した温度条件で乾燥後、室温に冷却した後の剥離性である。耐熱剥離性は、80℃の恒温槽に500時間放置した後の剥離性である。促進耐候剥離性は、試験片をSWOM(Sunshine Weather 0 Meter)で500時間促進劣化した後の剥離性である。耐水性は、表中に示した温度条件で乾燥後、25℃の水を滴下し、4時間放置後、塗膜の白化程度を観察して評価した。評価基準は、以下の通りである。

◎:優

○:良

△:可

×:不可

なお、耐水性試験において、×は塗膜の白化または流れ落ちが観察されたことを示す。評価の結果を「表3」に示す。

【0079】

【表3】

	配合例1	配合例2	配合例3	配合例4	比較配合例
初期剥離性 ①20℃×6時間乾燥 ②80℃×15分乾燥	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	◎ ◎	× ◎
耐熱剥離性	○	◎	◎	○	○
促進耐熱剥離性	○	◎	◎	○	○
耐水性 ①20℃×6時間乾燥 ②80℃×15分乾燥	○ ◎	○ ◎	○ ◎	○ ◎	× ○

【0080】「表3」に示すように、本発明の可剥離性組成物は剥離向上剤を用いなくても、室温乾燥においても初期剥離特性を保持しつつ良好な可剥離性特性を示すことが確認された。また、剥離向上剤を使用することにより、配合例2、3に示すように、耐熱剥離性が更に向上することが確認された。

【0081】次に、図5に実施例7の乳化重合体7の配合例1から得られる保護被膜及び比較配合例から得られる保護被膜の乾燥時間別剥離力、乾燥時間別引張り試験（乾燥時間別破断応力、破断伸び）の結果をそれぞれ示す。図5（a）に示すように、実施例7の乳化重合体を含む組成物の保護被膜は乾燥1時間程度で剥離する被膜を形成することができたが、比較例のものは短時間では保護被膜が完全にできず、24時間経過後にようやく保護被膜を剥離することができた。また、引張り試験も同様に本実施例のものは1時間経過後の保護被膜について試験が可能であったが、比較例のものは24時間経過後の保護被膜についてようやく試験が可能となった。

【0082】この結果、本発明の可剥離性被覆組成物を用いることで、従来のように、被塗物に組成物を塗布した後の高温での強制的な加熱工程が不要となり、加熱工程の設置スペース並びに設備費用等の大幅な削減を図ることができた。

【0083】例えば被塗物として車両の外板を保護する場合には、本発明の可剥離性被覆組成物を塗布した後に、常温での自然乾燥で保護膜の形成が可能であった。また、乾燥の効率を上げるためには、簡単な送風工程を設置することで、保護被膜の形成が可能となった。この結果、従来のような高温加熱のための大がかりな手段を備えた加熱設備が不要となり、ランニングコストの大幅な削減を図ることができた。特に流れ作業により、製造ラインを構成する場合には、ラインの大幅な短縮化を図ることができた。なお、可剥離性被膜の形成ラインを増設する場合にも、従来のような大がかりな設備が不要となった。

【0084】なお、実施例1乃至6で得られた乳化重合剤を用いて同様に剥離試験を行った結果、いずれも実施例7で得られた乳化重合剤を用いたものと同様の良好な結果を得た。

【0085】上記の実施例により、本発明の可剥離性被覆組成物は低温で塗布乾燥した場合でも良好な物理特性と剥離性を併せ持つことが示された。また、本発明の可剥離性被覆組成物は優れた耐水性および耐候性を有し、長期間の保存後においても良好な剥離性を示す。かかる本発明の可剥離性被覆組成物の特性は、特に自動車のような保存中に屋外に暴露される物品の保護被膜として好適なものである。

【0086】

【発明の効果】以上実施例と共に説明したように、本発明に係る可剥離性コーティング剤水分散物によれば、被塗物の表面を一定期間保護し、その後剥離可能な可剥離性被覆を形成する水系の可剥離性被覆組成物であって、30℃～70℃の範囲の高いガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分A、および5℃～30℃の範囲の低いガラス転移温度を有するアクリル系コポリマー部分Bを含み、多段階重合により形成されたコア/シェルコポリマーを含むことにより、室温乾燥においても良好な可剥離性膜を形成することができ、該可剥離性膜は長期間に亘って耐水性、密着性及び剥離性を発揮することができる。

【0087】よって、本発明の可剥離性被覆組成物を用いることにより、例えば①自動車外板塗装・樹脂部分の汚れ防止、傷付きの防止或いは紫外線等からの劣化防止に対して、②機械部品の錆等の汚れ防止に対して、③換気扇及び厨房機器等の食用油或いは手垢汚れ防止に対して、④アルミニウム製フェンスの汚れ或いは傷付きの防止に対して、⑤屋内の床の汚れ或いは傷付き防止に対して、⑥塗装ブース内の壁や床の飛散した塗料からの材質保管に対して、及び⑦FRP樹脂製スキー板の傷防止或いは美感維持等において、従来のものよりも保護防止効果が優れたものとなる。さらに、本発明の可剥離性保護膜の形成に加熱が不要であるので、加熱に弱い例えば集積回路（IC）やコンデンサー等の電子部品等を組み込んだ製品、加熱により変形し易いプラスチック製品等にも本発明の可剥離性被覆組成物を適用してその保護を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】エマルジョン構造を示す図であり、（a）は断

続2層構造、(b)は連続2層構造、(c)は均質構造を示す。

【図2】実施例7及び比較例の可剥離性保護被膜の引張り試験の結果を示す図である。

【図3】実施例7の乳化重合剤から得られた保護被膜の動的粘弾性試験の結果を示す図である。

【図4】比較例の乳化重合剤から得られた保護被膜の動的粘弾性試験の結果を示す図である。

的粘弾性試験の結果を示す図である。

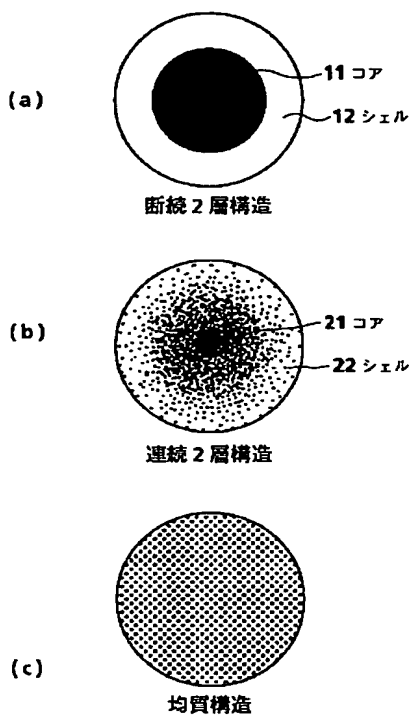
【図5】保護被膜の性能を評価する図であり、(a)は乾燥時間と剥離力、(b)は乾燥時間と破断応力、(c)は乾燥時間と破断伸びを示す。

【符号の説明】

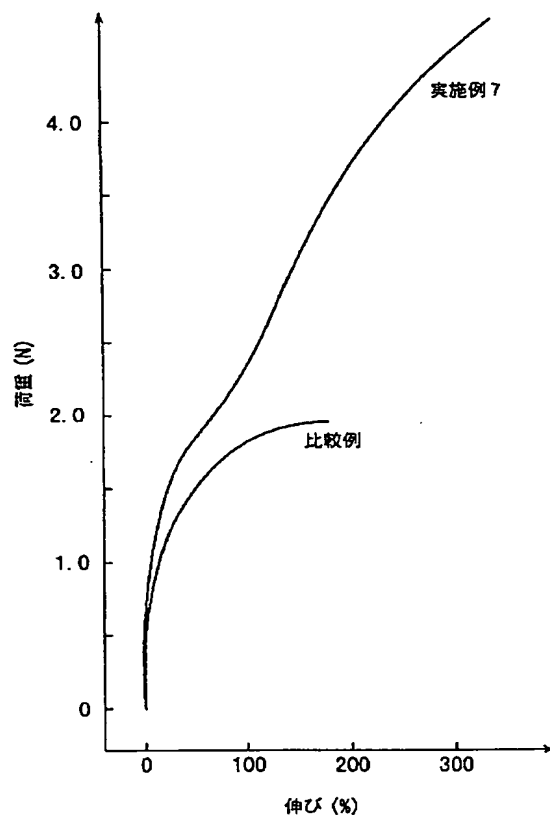
11, 21 コア

12, 22 シェル

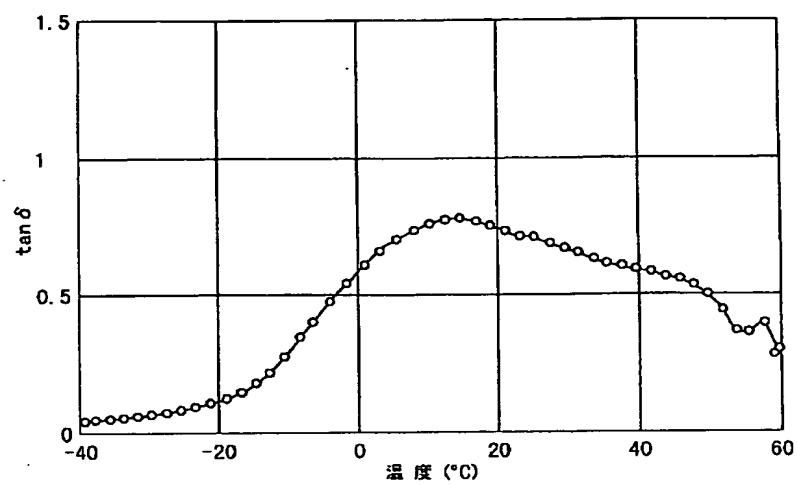
【図1】



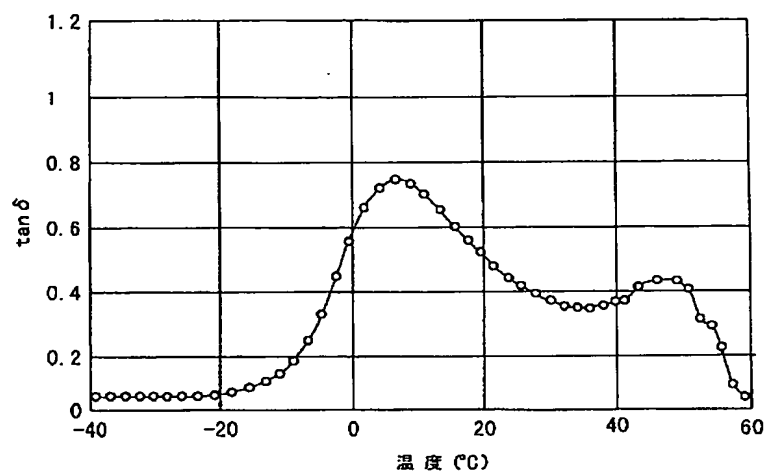
【図2】



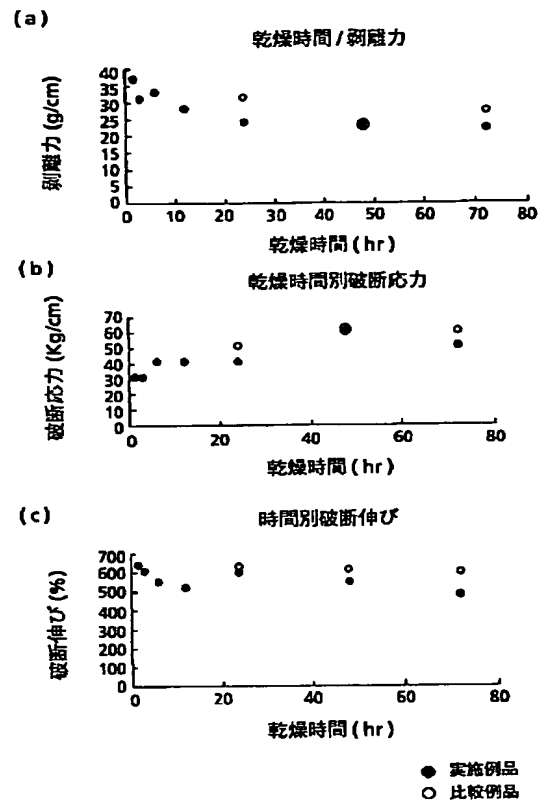
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 松木 雅之
神奈川県泰野市曾屋180 株式会社リンレイ研究所内
(72)発明者 松山 徳積
神奈川県泰野市曾屋180 株式会社リンレイ研究所内
(72)発明者 遠藤 貴訓
神奈川県泰野市曾屋180 株式会社リンレイ研究所内
(72)発明者 東条 英明
埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地の1 本田技研工業株式会社埼玉製作所内

(72)発明者 黒田 尚司
埼玉県狭山市新狭山1丁目10番地の1 本田技研工業株式会社埼玉製作所内
Fターム(参考) 4D075 CA07 CA38 DC12 DC16 DC18
DC36 EB22
4J038 BA202 BA212 CB182 CP071
DL032 DL152 GA02 GA06
JA22 JA26 JA33 JA36 JA38
JA57 JB13 JB14 JB26 JC24
KA07 KA09 MA08 MA10 MA13
NA04 NA10